

Concise explanation of document

JP-A-9-40909

In the use of such as adhesives, external paints (coating materials), a hard coat, and an anti-reflection film (membrane), various studies have been made to improve scratch resistance, mechanical strength of the hardened materials, adherence of a certain material with other materials it contacts, and the like, by means of blending an organic material and an inorganic material. In particular, in the combination of an inorganic material and a polymerization-curing organic material, an alkoxysilane having a polymerizing group, and/or a hydrolyzed condensation product thereof, attracts attention in the arts. For example, JP-A-9-40909 reports a partially co-hydrolyzed condensation product of an alkoxysilane having an organic functional group and a tetraalkoxysilane. However, the storage stability of a liquid of the partially co-hydrolyzed condensation product is not satisfactory.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-040909

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl. C09D183/07
C09D 5/00
C09D183/08

(21)Application number : 07-213053

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD
SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1995

(72)Inventor : YANAGI KYOHEI
FURUSE HARUO
ONISHI KAZUHIKO
YAMATANI MASAOKI
YOSHIZAWA MASAHIRO

(54) COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating compsn. which can form a coating film excellent in resistances to stain, water, alkalis, and acids.

SOLUTION: This coating compsn. is prepd. by compounding an org.- solvent-base coating compsn. with a silicone compd. obtd. by the partial hydrolysis and cocondensation of a silane mixture of 100 pts.wt. alkoxysilane compd. having at least one kind of an org. functional group selected from among (meth)acryloyl, vinyl, haloalkyl, and amino groups and 20-2,000 pts.wt. tetraalkoxysilane compd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.05.2001

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3245520

[Date of registration] 26.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-10534

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection] 21.06.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40909

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/07	P M V		C 0 9 D 183/07	P M V
5/00	P S D		5/00	P S D
183/08			183/08	

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-213053	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)7月31日	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(72) 発明者	柳 享平 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	古瀬 晴雄 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 片桐 光治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐汚れ性、耐水性、耐アルカリ性、耐酸性に優れた塗膜を形成しうる塗料組成物の提供。

【解決手段】 有機溶剤系塗料組成物に、(1) (メタ) アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種の有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物100重量部、及び(2) テトラアルコキシシラン化合物 20~2000重量部のシラン混合物の部分共加水分解縮合物であるシリコン化合物を配合してなることを特徴とする塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶剤系塗料組成物に、(1) (メタ) アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種の有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物100重量部、及び(2) テトラアルコキシシラン化合物 20~2000重量部のシラン混合物の部分共加水分解縮合物であるシリコン化合物を配合してなることを特徴とする塗料組成物。

【請求項2】 シリコン化合物が平均重合度3~100であることを特徴とする請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 シリコン化合物が塗料組成物の樹脂固形分100重量部に対して0.1~50重量部であることを特徴とする請求項1記載の塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、屋外の建造物或いは構造物に装飾または保護を目的に適用される耐クラック性、可撓性、耐汚れ性、耐水性、耐アルカリ性、耐酸性等に優れた塗膜を形成する塗料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、屋外の構造物等に塗装される塗料として、耐候性に優れた屋外用塗料が開発されている。特にアクリルシリコン樹脂塗料、及びフッ素樹脂塗料等は太陽光線及び雨等による塗膜劣化が少ないため、屋外用塗料として適していると考えられてきた。しかしながら、これ等の塗料は暴露中に大気中の埃、砂塵、鉄粉及び近年問題になってきている酸性雨等の影響で塗膜表面に汚染物質が付着し、塗膜外観が悪くなるという欠点があった。

【0003】また大気中の埃の付着を防止する技術として、塗膜の表面固有抵抗値を下げ、埃等の静電氣的付着を防止する各種の帯電防止剤、例えば、エレクトロストリッパーTS-2B(花王株式会社製、商品名、界面活性剤系)、コルコートR(コルコート株式会社製、商品名、アルキルシリケート系)を塗料に添加、またはこのものを塗膜面に塗布して処理する方法が知られている。しかしながら、これらの方法では、本質的に添加する物質の耐水性が劣るため、その効果を持続させることが難しく、屋外用途に適していなかった。

【0004】また、耐酸性雨に優れた有機塗料組成物として塗料に、アルキルシリケートオリゴマーとシランカップリング剤(エポキシ官能性シランの加水分解物)との縮合反応物を添加したものが提案されている(特開平6-306328)。この方法で調製した縮合反応物は、アルキルシリケートオリゴマー、シランカップリング剤オリゴマー、及び両者のブロック縮合物との混合物になり、縮合反応物中にエポキシ基が均一に導入されないため、存在するアルキルシリケートオリゴマーが水に

より溶出し、その結果として塗膜の耐水性、特に耐アルカリ性が低下してしまうという欠点がある。また、該塗膜は、塗膜形成時にクラックが生じ易く、更に可撓性も十分ではないといった欠点もある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、塗膜表面の水接触角と屋外暴露における汚染物質の塗膜表面への付着とは水接触角が小さい程汚染物質の付着が少ないといった密接な関係があり、その水接触角を小さくする物質として(メタ)アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種の有機官能基を含有するアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの混合物を部分共加水分解縮合することにより得られる、一分子中に上記各種有機官能基とアルコキシ基とを均一に含有する特定のシリコン化合物を配合させてなる塗料組成物が、耐汚れ性、耐水性、耐アルカリ性、耐酸性等に優れた塗膜を提供出来ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】本発明は、有機溶剤系塗料組成物に、

(1) (メタ)アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種の有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物100重量部と、
(2) テトラアルコキシシラン化合物20~2000重量部とのシラン混合物を部分共加水分解縮合させることにより得られるシリコン化合物を配合してなる塗料組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明者等は、水接触角の小さい塗膜は屋外暴露において、水接触角の大きい塗膜と比較して、大気中の埃等の汚染物質が付着し難く、耐汚れ性が優れることが分かった。親水性を有する塗膜は、同時に塗膜の表面固有抵抗値が低下し、埃等の汚染物質の静電氣的付着が防止でき、そして、一旦、付着した汚染物質は付着力が弱まっているため雨等の作用により容易に洗い流される。

【0008】親水性を有する塗膜表面を形成する方法は、例えば、塗料組成物に、親水性物質(帯電防止剤、アルキルシリケートオリゴマーとシランカップリング剤の事前加水分解化合物との縮合反応物)を添加することにより可能となるが、塗膜の耐水性、及び耐アルカリ性等の性能も同時に低下するため屋外用途には適していない。

【0009】本発明によれば、有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物とテトラアルコキシシラン化合物を部分共加水分解縮合させることからこれらの成分が均一にシリコン化合物中に導入されるので耐水性、耐アルカリ性等の性能が低下しない塗膜が形成できる。

【0010】本発明で使用する有機溶剤系塗料組成物

は、従来から屋外用として使用されている公知の未架橋

型及び架橋型の塗料組成物が使用出来る。未架橋型及び架橋型塗料組成物は、有機溶剤中に未架橋型または架橋型の有機樹脂を溶解もしくは分散させてなる樹脂溶液で構成されるものであり、常温または加熱により未架橋または架橋塗膜が形成されるものである。

【0011】未架橋型塗料組成物としては、例えば、硝化綿ラッカー、アクリルラッカー塗料、ビニル樹脂塗料、フッ素樹脂塗料等が挙げられる。

【0012】架橋型塗料組成物としては、常温または加熱によって架橋出来るものが好適に使用出来る。具体的には、例えば、不飽和脂肪酸変性アルキッド樹脂塗料等の酸化架橋型塗料、ポリエステルメラミン樹脂塗料、アクリルメラミン樹脂塗料、フッ素メラミン樹脂塗料等のメラミン架橋型塗料；（ブロック）ポリイソシアネートアクリル樹脂塗料、（ブロック）ポリイソシアネートポリエステル樹脂塗料、（ブロック）ポリイソシアネートフッ素樹脂塗料等のイソシアネート架橋型樹脂塗料；アルコキシシラン基含有アクリル樹脂塗料等の湿気架橋型樹脂塗料；エポキシ基含有アクリル樹脂塗料等のエポキシ架橋型樹脂塗料等が挙げられる。

【0013】有機溶剤としては、樹脂を溶解または分散し、シリコン化合物の官能基、加水分解性基と実質的に反応しないものであれば特に制限無しに使用することが出来る。具体的には、例えば、酢酸エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、ケトン類（メチルイソブチルケトン等）、芳香族炭化水素類（キシレン、トルエン等）、脂肪族炭化水素類（ヘプタン等）、アルコール類（ブチルアルコール等）、エーテル類（エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等）等が挙げられる。これらの有機溶剤は1種もしくは2種以上組み合わせ使用することが出来る。

【0014】本発明で使用する有機溶剤系塗料組成物には、必要に応じて、例えば、着色剤、充填剤、硬化触媒、垂れ止め剤、ハジキ防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤等を使用することが出来る。

【0015】本発明で使用するシリコン化合物は、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種の有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物（以下、このものを「有機官能基含有アルコキシシラン化合物」と略す。）及びテトラアルコキシシラン化合物の混合物を、部分共加水分解縮合させることにより得られる。

【0016】出発原料となる有機官能基含有アルコキシシラン化合物としては、有機官能基が、直接ケイ素原子に結合していても、また、炭素数1～10の2価の炭化水素基を介してケイ素原子に結合していてもかまわない。該化合物としては、従来から公知のものを使用することができ、具体的には以下のものを例示することが出来る。

【0017】

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン
γ-メタクリロキシプロピルトリブトキシシラン
γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン
γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン
γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン
γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン
γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン
γ-メタクリロキシメチルトリメトキシシラン
γ-アクリロキシメチルトリメトキシシラン
ビニルトリメトキシシラン
ビニルトリエトキシシラン
ビニルトリブトキシシラン
ビニルメチルジメトキシシラン
5-ヘキセニルトリメトキシシラン
9-デセニルトリメトキシシラン
スチリルトリメトキシシラン
γ-クロロプロピルトリメトキシシラン
γ-ブromoproピルトリメトキシシラン
トリフルオロプロピルトリメトキシシラン
ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン
γ-アミノプロピルトリメトキシシラン
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン
γ-アミノプロピルトリブトキシシラン
γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン
N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン
N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン
N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリブトキシシラン
N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

【0018】これらの有機官能基含有アルコキシシラン化合物は、単独で使用しても良く、また複数種を混合して使用してもよい。これらの化合物の中でも、耐汚れ性、耐久性などの塗膜性能が優れることからγ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシランを使用することが好ましい。

【0019】上記有機官能基は、塗料の有機樹脂との間に化学反応により化学結合を形成する、極性構造により水素結合を形成する或いは親和性に基づく相互作用などにより、シリコン化合物の塗膜からの脱離を防止する

ように機能するものである。

【0020】もう一方の出発原料であるテトラアルコキシシラン化合物としては、以下のものを具体例として挙

げることが出来る。

テトラメトキシシラン

テトラエトキシシラン

テトライソプロポキシシラン

テトラブトキシシラン

これらの化合物は1種もしくは2種以上組合わせて使用
することができる。これらの中でもアルコキシシラン基
が容易に加水分解してシラノール基を生成し、耐汚れ性
に優れた塗膜を形成することから、テトラメトキシシ
ラン及びテトラエトキシシランを使用することが、特に好
ましい。

【0021】上記有機官能基含有アルコキシシラン化合物
及びテトラアルコキシシラン化合物の配合割合は、有
機官能基含有アルコキシシラン化合物100重量部に対
して、テトラアルコキシシランは20~2000重量部
の範囲を満たす比率で使用するのが好ましい。20重量
部未満では、この共加水分解縮合物の親水性が低下する
結果、目的の耐汚れ性、耐酸性等が劣り好ましくない。
また、2000重量部を超えると、有機樹脂との親和
性、反応性が乏しくなり、塗膜中に本シリコン化合物
を固定する能力が不足し、加水分解後塗膜から脱落しや
すくなるため好ましくない。更に、50~1000重量
部の範囲を満たすのが、特に好ましい。

【0022】本発明で使用するシリコン化合物は、平均
重合度3~100の範囲であることが好ましい。重合
度が3未満では、揮発したり、塗膜表面に十分な親水性
を付与できなかったり、或いは塗膜中から溶出し易くな
るので好ましくない。一方、重合度が100を越える
と、シリコン化合物は塗膜中で分散が悪く、均一な塗
膜の形成が難しくなるため好ましくない。更に、重合度
は5~80の範囲内にあることが好ましい。

【0023】シリコン化合物の製造方法は、従来から
公知の方法に基づき、例えば、加水分解触媒存在下、上
記有機官能基含有アルコキシシラン化合物及びテトラア
ルコキシシラン化合物の混合物中に、水を加え部分共
加水分解縮合反応をおこなうことにより得ることが出来
る。

【0024】部分共加水分解縮合において、部分共加水
分解の程度は、例えば、全く加水分解させない場合は平
均重合度が0であり、100%加水分解させた場合には
重合度が上がりすぎてゲル化するようにその重合度と密
接な関係があり、本発明で使用するシリコン化合物に
おいては、平均重合度3~100に調整される。

【0025】使用される加水分解縮合触媒としては、従
来から公知の種々のものを使用することが出来る。具体
例としては、例えば、酢酸、酪酸、マレイン酸、クエン
酸などの有機酸類、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸などの無

機酸類；トリエチルアミンなどの塩基性化合物類；テト
ラブチルチタネート、ジブチル錫ジラウレートなどの有
機金属塩類；KF、NH₄Fなどの含F化合物類などを
挙げることが出来る。上記触媒は単独で使用しても良
く、或いは複数種を併用しても良い。触媒の使用量は、
0.0001~1モル%の範囲が好ましい。これらの触
媒の中でも含F化合物は、反応活性に富むシラノール基
の縮合を促進する機能に優れているため、シラノール基
を少量しか含有しない物を合成するのに適しており、こ
れにより塗料貯蔵安定性が良好となることから、特にこ
のものを使用することが好ましい。

【0026】部分共加水分解縮合反応を実施するに際し
て、必要に応じて有機溶剤を使用しても良い。使用可能
な有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、
イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール類；
アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン
類、ジブチルエーテルなどのエーテル類；酢酸エチルな
どのエステル類；トルエンなどの芳香族類などを例示す
ることが出来る。特にメタノール、エタノール、アセト
ンなどの有機溶剤が好ましい。

【0027】部分共加水分解縮合反応に使用する水量
は、希望する重合度により決定する。過剰に添加する
と、アルコキシ基が破壊され、最終的にゲル化に至るた
め厳密に決定する必要がある。特に、触媒に含F化合物
を使用する場合、含F化合物が完全に加水分解縮合を進
行させる能力が有るため、添加する水量により重合度が
決定出来、任意の分子量の設定が可能となるので好まし
い。即ち、平均重合度Mの目的物を調製するためには、
Mモルのアルコキシシラン化合物に対して(M-1)モ
ルの水を使用すれば良い。その他の触媒の場合、これよ
り若干増量する必要がある。

【0028】部分共加水分解縮合反応は、室温或いは1
50℃以下の温度範囲でおこなうことができる。室温未
満では反応の進行が遅くなり実用的でなく、また、15
0℃を越えると有機官能基などの有機置換基の熱分解が
起こるため好ましくない。

【0029】上記シリコン化合物の配合割合は、有機
溶剤系塗料組成物の有機樹脂固形分100重量部当たり
0.1~50重量部、好ましくは1.0~20重量部の
範囲が望ましい。配合割合が0.1重量部未満である
と、塗膜の耐汚れ性が十分得られず、一方、50重量部
を越えると塗膜の耐水性、耐酸性、耐アルカリ性等が悪
くなるので好ましくない。

【0030】本発明の塗料組成物によって形成された塗
膜は、屋外に暴露した場合、雨等の作用により水接触角
は徐々に低下するが、暴露前の塗膜の表面を酸性処理
(2.5重量%硫酸水に20℃で24時間浸漬し、次い
で付着した硫酸水を水洗し乾燥を行った)後の水接触角
を測定することにより、暴露塗膜の最終到達水接触角を
予測することが出来る。

【0031】本発明の塗料組成物は、形成させた塗膜の表面を酸処理（2.5重量%硫酸水に20℃で24時間浸漬し、次いで付着した硫酸水を水洗し、乾燥を行った）し、その塗膜表面が水に対する接触角で70度以下、好ましくは10～60の範囲に入ることが好ましい。接触角が70度を上回ると耐汚れ性が低下するので好ましくなく、接触角が10度を下回ると塗膜の耐水性、耐酸性、耐アルカリ性等が低下するので好ましくない。

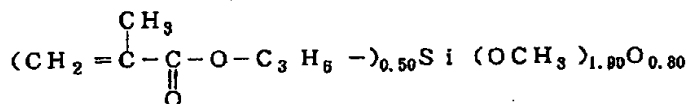
【0032】本発明の塗料組成物は、上記した塗料組成物を基材に塗装し、室温もしくは加熱により乾燥して塗膜を形成することが出来る。基材としては、例えば、スレート、コンクリート等の無機質基材；鉄鋼、アルミニウム、亜鉛、ステンレス、これらのものをクロム酸、リン酸亜鉛等で表面処理したもの等の金属質基材；ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン等のプラスチック基材等が挙げられる。また、これらの基材に必要な応じて公知のプライマー、中塗り塗料、上塗り塗料等を塗装した基材も使用することが出来る。

【0033】塗装方法は、例えば、刷毛塗装、吹き付け塗装、ローラー塗装、浸漬塗装等の手段で行うことが出来る。塗布量は、一般的には1～100μm、好ましくは10～60μmの範囲が望ましい。

【0034】塗膜の乾燥は、塗料の種類によって条件を選択すれば良いが、一般的には、室温乾燥では1時間～1週間程度、加熱乾燥では60～300℃で30秒～1時間で十分と考える。

【0035】

【実施例】以下、フッ素樹脂塗料（実施例1～6および比較例1～5）、ポリイソシアネートウレタン樹脂塗料*



【0038】このようにして得たシリコン化合物を化合物Aとする。

【0039】化合物B～Eおよび比較例用化合物F、Gの調製例

以下同様にして、使用する有機官能基含有アルコキシシラン、テトラアルコキシシラン及び接触の種類及び設定量を変化させて、表1に示すような設定構造の化合物B～E、及び比較例用化合物F、Gを調製した。表1中、A～Gの配合量はモル単位で表わす。

【0040】また、本発明における部分共加水分解縮合法（以下、製造方法I）の代わりに、以下の製造方法も検討した。

製造方法II

有機官能基含有アルコキシシランとテトラアルコキシシランのオリゴマーとを縮合反応させる。

製造方法III

*（実施例7～12および比較例6～10）、不飽和脂肪酸変性アルキッド樹脂塗料（実施例13～18および比較例11～15）を用いた実施例および比較例により本発明を詳細に説明する。実施例中の「部」及び「%」は重量基準である。

【0036】メタクリロイル基及びアルコキシ基含有シリコン化合物の調製：

シリコン化合物Aの調製例

温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた2000mlの反応容器に、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン248g（1.00mol）、テトラメトキシシラン152g（1.00mol）、メタノール320g（10mol）とNH₄F0.04g（0.001mol）を仕込み攪拌下室温で水28.8g（1.60mol）をゆっくり滴下した。滴下終了後室温で3時間攪拌した後、メタノール還溜下2時間加熱攪拌した。この後、低沸分を減圧留去、濾過することにより無色透明液体を266g得た。このようにして得た物質をGPC測定した結果、平均重合度は5.3（設定重合度=5.0）であり、ほぼ設定通りであった。アルコキシ基量をアルカリクラッキング法で定量したところ、35.7重量%（設定値36.1重量%）であり、アルコキシ基も設定通りに残存していることが確認された。また、¹H-NMRの測定結果（メトキシ基とメタアクリロキシプロピル基の積分比）から、得られた物質の構造は、設定通り以下の構造であった。

平均組成式：

【0037】

【化1】

事前に、有機官能基含有アルコキシシランを加水分解し、次いで、テトラアルコキシシランのオリゴマーと縮合反応させる。

【0041】実施例1～6および比較例1～5

表2記載の配合（単位：重量部）で、実施例1～6、比較例1～5の塗料を作成した。

フッカロン白エナメル：商標名、関西ペイント（株）製、未架橋型系フッ素樹脂系上塗り塗料、樹脂固形分=35%

リン酸亜鉛処理した亜鉛鋼板（亜鉛目付け：片面130g/m²、1.2mm厚さ）にフッカロンFRプライマー（商標名、関西ペイント（株）製、未架橋型フッ素樹脂系下塗り塗料）を乾燥膜厚が約10μmになるようにエアースプレー塗装を行った。20℃で10分間放置後、実施例1～6、比較例1～5の塗料を乾燥膜厚が約25μmになるようにエアースプレー塗装を行った後、

235℃で15分間乾燥を行って試験板を作成した。塗膜性能試験結果を表2に示した。

【0042】実施例7～12および比較例6～10
表3記載の配合で、実施例7～12、比較例6～10の塗料を作成した。

レタンPAQ白エナメル：商標名、関西ペイント（株）製、ポリイソシアネートアクリル樹脂系上塗り塗料、樹脂固形分＝36%

リン酸亜鉛処理した亜鉛鋼板（亜鉛目付け：片面130g/m²、1.2mm厚さ）にレタンCWプライマー（商標名、関西ペイント（株）製、エポキシ樹脂系下塗り塗料）を乾燥膜厚が約30μmになるようにエアースプレー塗装を行い、80℃で30分間乾燥を行って基材を作成した。次いで、得られた基材に、実施例7～12、比較例6～10の塗料を乾燥膜厚が約30μmになるようにエアースプレー塗装を行った後、80℃で30分間乾燥を行って試験板を作成した。塗膜性能試験結果を表3に示した。

【0043】実施例13～18および比較例11～15
表4記載の配合（単位：重量部）で、実施例13～18、比較例11～15の塗料を作成した。

ネオフタリット白エナメル：商標名、関西ペイント（株）製、不飽和脂肪酸変性アルキッド樹脂系上塗り塗料、樹脂固形分＝32%

#320サンドペーパー処理した磨き軟鋼板（SPC C、0.8mm）にラスタイトNC（商標名、関西ペイント（株）製、不飽和脂肪酸変性アルキッド樹脂系下塗り塗料）を乾燥膜厚が約30μmになるようにエアースプレー塗装を行った。20℃で10分間放置後、実施例13～18及び比較例11～15の塗料を乾燥膜厚が約30μmになるようにエアースプレー塗装を行った後、20℃で7日間乾燥を行って試験板を作成した。塗膜性能試験結果を表4に示した。

【0044】表2、表3、表4中の*1～*8は下の意味を示す。

*1：商標名、コロコート（株）製、テトラメチルシリケートの低縮合物

*2：商標名、信越化学工業（株）製、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

*3：水接触角：試験板を2.5重量%硫酸水に20℃で

24時間浸漬し、次いで付着した硫酸水を水洗し、乾燥を行った後、協和化学（株）製コンタクトングルメーターDCAA型を用い、塗膜表面に脱イオン水0.03ccの水滴を滴下し、20℃で3分後に測定した数値。

*4：耐水性：試験板を40℃温水に24時間浸漬した後の塗膜外観を目視で評価した。

◎＝試験前の塗板に対して、外観変化のないもの。

○＝試験前の塗板に対して、極わずかに外観変化が認められるもの。

10 ○＝試験前の塗板に対して、若干外観変化が認められるもの。

△＝試験前の塗板に対して、外観変化が認められるもの。

×＝試験前の塗板に対して、著しく外観変化が認められるもの。

外観変化とは、塗面の汚れ、色変化、膨れ、割れ、艶ぼけ、剥がれ、軟化等を言う。

*5：耐アルカリ性A：試験板を1%の苛性ソーダ水に20℃で3日間浸漬した後の塗膜外観を目視で観察した。

20 評価は*4と同様の方法で行った。

*6：耐アルカリ性B：試験板を3%の炭酸ソーダ水に20℃で3日間浸漬した後の塗膜外観を目視で観察した。

評価は*4と同様の方法で行った。

*7：屋外暴露試験：関西ペイント（株）東京工場・南面30度の角度に試験板を設置した。それぞれ、3ヶ月、6ヶ月、12ヶ月暴露された試験板を、水洗い等の試料調整をすること無しに、塗膜特性を評価した。

外観（汚れ）：*4と同様な方法で、塗面の汚れ度合いを評価した。

30 水接触角：試料調整（硫酸浸漬、水洗い等）すること無しに、*4と同様な方法で測定した。

明度差（ΔL*）：暴露前と暴露後の明度（L値）の差をΔL*とした。L値の測定には、ミノルタ（株）製の色彩色差計CR-300を使用した。明度差ΔL*は、数値が小さいほど汚れが少ないことを示す。

*8：商標名、関西ペイント（株）製、HMDI系ウレタン硬化剤

【0045】

【表1】

表 1

化合物および比較用化合物	A	B	C	D	E	F	G
γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシラン (a)	1.00	—	—	—	—	1.00	—
γ -アクリロキシプロピルトリメトキシラン	—	1.00	—	—	—	—	—
ビニルトリエトキシシラン	—	—	1.00	—	—	—	—
γ -クロロプロピルトリメトキシラン	—	—	—	1.00	—	—	—
γ -アミノプロピルトリメトキシラン	—	—	—	—	1.00	—	—
(a) の事前加水分解物	—	—	—	—	—	—	1.00
テトラメトキシシラン (b)	1.00	4.00	—	0.50	—	—	—
テトラエトキシシラン	—	—	10.00	—	4.00	—	—
(b) の4量体	—	—	—	—	—	1.00	1.00
KF	—	—	0.001	0.01	—	—	—
NH ₄ F	0.001	0.001	—	—	—	—	—
HCl	—	—	0.005	—	—	0.005	0.005
H ₂ O	1.60	4.75	10.82	1.35	4.75	1.60	3.75
製造方法	I	I	I	I	I	II	III
有機官能基含有率 (mol%)	50	20	9	67	20	50	50
Q単位含有率 (mol%)	50	60	91	83	80	50	50
重合度	5	20	60	10	20	5	—

【0046】

* * 【表2】

表 2

		実 施 例							比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
フッカロ白エナメル		286	286	286	286	286	286	286	286	286	286	286	286
化合物A		0.5	5	25									
化合物B					5								
化合物C						5							
化合物D							5						
化合物E								5					
メチルシリケート51**										5			
KBM-403**											5		
化合物F												5	
化合物G													5
水接触角A**		54	28	19	26	22	43	42	76	31	78	26	28
耐水性**		◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	×	◎	×	×
耐アルカリ性A**		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	×
屋 外 暴 露 試 験	3ヶ月	外観(汚れ)	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	○	◎
		水接触角	59	30	32	26	22	53	43	76	33	77	33
		ΔL^*	4.1	1.1	1.4	0.9	1.0	3.3	1.7	11.0	1.8	10.2	1.4
	6ヶ月	外観(汚れ)	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	◎
		水接触角	54	27	20	26	22	44	42	78	33	78	26
		ΔL^*	3.6	0.8	1.1	0.8	1.1	1.8	1.6	13.4	1.1	10.3	1.3
	12ヶ月	外観(汚れ)	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	◎
		水接触角	54	28	20	26	22	43	42	76	33	78	26
		ΔL^*	3.6	0.9	1.0	0.8	0.9	1.7	1.6	18.5	1.1	14.5	1.8
	**												

【0047】

【表3】

表 3

		実 施 例							比 較 例				
		8	9	10	11	12	13	14	6	7	8	9	10
レタンPAQ白エナメル		278	278	278	278	278	278	278	278	278	278	278	278
化合物A		0.5	5	25									
化合物B					5								
化合物C						5							
化合物D							5						
化合物E								5					
メチルシリケート5I [※]									5				
KBM-403 [※]										5			
化合物F												5	
化合物G													5
レタンPAQ硬化剤 [※]		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
水接触角A [※]		52	32	28	26	24	36	30	80	28	82	33	30
耐水性 [※]		◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	×	◎	×	×
耐アルカリ性A [※]		◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	×	◎	×	×
屋外暴露試験 [※]	3ヶ月	外観(汚れ)	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎
		水接触角	52	36	29	27	81	51	36	82	27	84	51
		ΔL [※]	3.2	1.3	0.9	0.9	1.3	3.2	1.4	9.5	1.0	13.4	3.8
	6ヶ月	外観(汚れ)	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎
		水接触角	52	32	29	27	23	38	31	80	26	80	33
		ΔL [※]	8.2	1.0	0.9	0.8	1.0	1.8	1.3	13.4	1.0	15.8	1.9
	12ヶ月	外観(汚れ)	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎
		水接触角	53	32	28	27	24	39	31	81	26	81	33
		ΔL [※]	3.2	1.0	1.1	0.8	1.0	1.7	1.3	15.8	1.1	17.0	1.7

【0048】

* * 【表4】

表 4

		実 施 例							比 較 例				
		15	16	17	18	19	20	21	11	12	13	14	15
ネオフタリット白エナメル		312	312	312	312	312	312	312	312	312	312	312	312
化合物A		0.5	5	25									
化合物B					5								
化合物C						5							
化合物D							5						
化合物E								5					
メチルシリケート5I [※]									5				
KBM-403 [※]										5			
化合物F												5	
化合物G													5
水接触角A [※]		50	28	12	22	21	36	30	73	24	76	28	24
耐アルカリ性B [※]		◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	×	◎	×	×
屋外暴露試験 [※]	3ヶ月	外観(汚れ)	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎
		水接触角	58	28	16	23	28	49	38	75	25	76	29
		ΔL [※]	4.0	0.9	0.9	0.9	1.3	3.0	1.8	10.5	1.0	12.5	1.1
	6ヶ月	外観(汚れ)	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎
		水接触角	51	29	12	23	21	36	31	73	25	77	29
		ΔL [※]	3.2	1.0	0.9	0.9	1.0	1.9	1.3	15.5	1.1	13.0	1.1
	12ヶ月	外観(汚れ)	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎
		水接触角	51	28	12	23	21	36	30	75	25	78	28
		ΔL [※]	3.1	0.8	0.9	0.8	1.0	1.3	1.3	17.5	1.0	15.0	1.0

【0049】

【発明の効果】本発明の塗料組成物から得られる硬化塗膜は、屋外に暴露されても汚れが着かず、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性などが良好である。暴露後の塗膜の表面特性は、暴露前と比較して水接触角が著しく低下し親

水性を示す。これは暴露環境における湿気、雨（特に酸性雨）等が、塗膜中のシリコン化合物に作用し、加水分解により生成するシラノール基の作用により塗膜表面の水接触角が低下し、親水化される。親水化された塗膜は、大気中の汚れ成分の一つである油等の有機物質の付

着力を弱め、一旦、塗面に付着しても雨により容易に洗い流され、また同時に塗膜は、表面固有抵抗（親水化）を低下させるため、大気中の汚れ成分である砂塵、埃等の静電気付着を防止し、耐汚れ性に優れた塗膜が形成できる。本発明の塗料組成物により形成された塗膜は屋外暴露により早期に水接触角が低下し、3～6ヶ月後では平衡に達する。この平衡に達したときの水接触角は、暴露前の塗膜を2.5重量%硫酸水に24時間浸漬した後の水接触角とほぼ等しくなる。即ち、暴露前の硬化塗膜を、2.5重量%硫酸水に24時間浸漬した時の水接

* 接触角を測定することにより暴露後の汚れの状態を推測することが出来る。また、シリコン化合物に由来する有機官能基は、塗料中のポリマーと強く結び付くように作用し、しかも本シリコン化合物中には分子中に有機官能性基を含有しない成分が極めて少量しか存在しないために、水、酸性溶液、アルカリ性溶液等の環境での溶出、加水分解が抑制され、塗膜に付与された耐汚れ性と耐水性、耐酸性、耐アルカリ性等の性能を極めて耐久性のあるものにすることが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 大西 和彦
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 山谷 正明
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内
(72)発明者 吉沢 正博
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内